

# FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA APLICACIONES EN CATÁLISIS

*Matías Blanco<sup>1</sup>, Patricia Álvarez<sup>1</sup>, Clara Blanco<sup>1</sup>, M. Victoria Jiménez<sup>2</sup>, Jesús J. Pérez-Torrente<sup>2</sup>, Luis A. Oro<sup>2</sup> y Rosa Menéndez<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Instituto Nacional del Carbón-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, España*

<sup>2</sup> *Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH-CSIC). Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza, España*

*saitam@incar.csic.es*

**Palabras clave:** Óxido de grafeno, funcionalización, complejos de iridio, catálisis

## 1. Introducción

Entre los métodos de síntesis de grafeno, la vía química genera un intermedio, el óxido de grafeno (GO), que se define como un derivado del grafeno cuya estructura posee defectos producto del proceso de oxidación [1] que da lugar a la formación de grupos funcionales oxigenados [2]. Dichos grupos funcionales se pueden emplear para enlazar covalentemente complejos organometálicos. Entre ellos, los complejos de tipo carbeno N-Heterocíclico (NHC) de iridio son empleados para la generación de catalizadores activos y estables en reacciones de reducción de sustratos insaturados (enlaces C=O y C=N) en procesos de transferencia de hidrógeno usando 2-propanol/KOH [3].

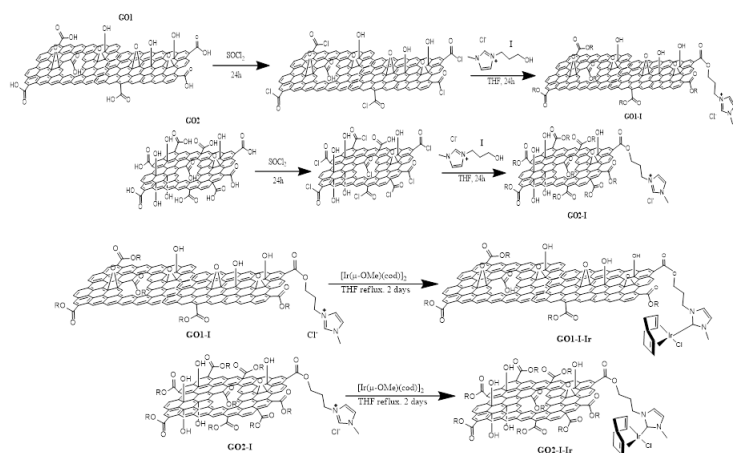
En este trabajo se funcionalizaron dos GOs de diferente tipo y distribución de grupos funcionales, obtenidos de dos grafitos de diferente cristalinidad, con sales de imidazolio para el posterior anclaje de complejos NHC de iridio. Las muestras obtenidas se probaron como catalizadores en la reducción de ciclohexanona a ciclohexanol por procesos de transferencia de hidrógeno, estudiando su actividad y reciclabilidad en tres ciclos, así como su estabilidad al aire.

## 2. Experimental

Los GOs se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en [2], obteniendo las muestras **GO1** y **GO2** para el grafito 1 (más cristalino) y grafito 2 (menos cristalino) respectivamente. La funcionalización se realizó en tres etapas siempre bajo atmósfera inerte. Así, 0.1 g de cada material se hicieron reaccionar con cloruro de tionilo agitando 24 h a reflujo. Tras lavado, se añadieron 90 mg de la sal de imidazolio **I** (Figura 1) disuelta en tetrahidrofurano (THF), y se agitó a reflujo 24 h. Tras lavado, se añadieron 100 mg del complejo precursor  $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$  disuelto en THF y se agitó durante 48 h a reflujo. La catálisis se realizó según el esquema de la Figura 2, y se siguió por GC. La caracterización se realizó mediante XPS, análisis elemental, ICP y <sup>1</sup>H-RMN.

## 3. Resultados y discusión

El método Hummers aplicado para la obtención de los GOs genera gran cantidad de grupos oxigenados (relación C/O = 2 de **GO1** y **GO2**). No obstante, la diferente cristalinidad de los grafitos de partida [2] genera una distinta distribución de grupos funcionales, como por ejemplo, en los ácidos carboxílicos (10.7 % en **GO1** y 19.5 en **GO2**). Estos grupos se utilizaron para el anclado de la sal **I** mediante reacción con cloruro de tionilo.



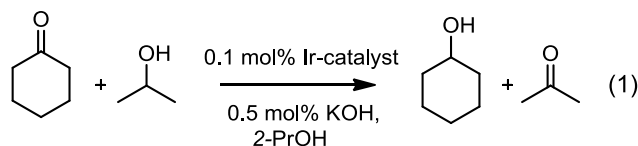
**Fig. 1** Esquema de funcionalización

Muestra	GO1	GO2	GO1-I	GO2-I
C/O	2	2	5	4
N1s	0.1	0.1	4.6	8.4
%N	0.1	0.1	4.7	8.9
C sp <sup>2</sup>	45.1	36.2	26.0	18.0
C sp <sup>3</sup>	4.9	11.3	22.8	11.7
C-OH	1.9	20.3	22.2	60.5
C=O	39.4	13.8	20.4	6.9
COOH	10.7	19.5	8.3	3.5
%Ir	-	-	12.5*	16.8*

\* Tras reacción con [Ir(μ-OMe)(cod)]<sub>2</sub>

**Tabla 1.** Caracterización de las muestras

El protón característico del imidazol aparece a  $\delta$  8.65 ppm en ambas muestras en sus espectros de <sup>1</sup>H-RMN, y no se detecta la señal del grupo OH, confirmando así la funcionalización covalente. La cantidad de sal se midió por análisis elemental, observando un incremento en la cantidad de nitrógeno en ambas muestras (4.7 % en **GO1-I** y 8.9 % en **GO2-I**), consistente con el anclaje de las sales. La mayor cantidad de imidazol introducido en **GO2** puede deberse a que posee mayor cantidad de grupos COOH, lo que permite alcanzar rendimientos más altos. El análisis XPS revela la misma tendencia, observándose además un incremento en la banda C-OH (que se superpone con el enlace C-N) y un descenso en la cantidad de ácidos debido la formación de ésteres. La cantidad de iridio en las muestras tras reacción con [Ir(μ-OMe)(cod)]<sub>2</sub> es mayor en **GO2-I-Ir**, consistente con la mayor cantidad de sal anclada en la etapa anterior. El estado de oxidación del iridio en ambas muestras corresponde con Ir (I) al obtener picos XPS Ir4f<sub>7/2</sub> para ambas muestras en 62.4 eV [4], lo que indica que el complejo propuesto se ha formado en ambos materiales.



**Fig.2** Condiciones de Catálisis

Los materiales fueron ensayados como catalizadores en la reducción de ciclohexanona mediante transferencia de hidrógeno. Ambos fueron activos alcanzando conversión completa en 200 min (**GO1-I-Ir**) y 120 min (**GO2-I-Ir**). La mayor actividad de **GO2-I-Ir** puede deberse a su alto contenido de grupos OH comparado con **GO1**, los cuales asisten durante las etapas de migración de hidruro y transferencia del hidrógeno β propuestas en su mecanismo [5] mediante formación de puentes de hidrógeno. Ambas muestras son reciclables, obteniendo para los 3 ciclos aplicados la misma actividad en el mismo tiempo. Además, la catálisis se puede realizar en aire sin observar diferencias en la actividad catalítica.

Los autores agradecen al MICINN (Proyectos Consolider Ingenio 2010 CSD2009-00050 y CTQ 2010-15221), y a la Diputación General de Aragón (E07) la financiación. Dr. Patricia Álvarez agradece al MICINN su contrato Ramón y Cajal. Matías Blanco agradece su beca de formación al MECED.

#### 4. Bibliografía

- [1] Park S, Ruoff RS. Nat. Nanotechnol 2010; 217-224.
- [2] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, Rodríguez-Reinoso F, Menéndez R. Carbon 2012;50:275-282.
- [3] Jiménez MV, Fernández-Tornos J, Pérez-Torrente JJ, Modrego FJ, Winterle S, Cunchillos C, Lahoz FJ, Oro LA. Organometallics 2011;30,5493-5508.
- [4] Crotti C, Farnetti E, Filipuzzi S, Stener M, Zangrando E, Moras P. Dalton Trans., 2007, 133-142.
- [5] Blanco M, Álvarez P, Blanco C, Jiménez MV, Fernández-Tornos J, Pérez-Torrente JJ, Oro LA, Menéndez R. ACS Catal. 2013, 3, 1307,1317